



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 259 592**
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **87110957.5**

⑬ Int. Cl.4: **C09C 1/64 , C09D 5/38 ,**
C09D 5/02

⑭ Anmeldetag: **29.07.87**

⑮ Priorität: **27.08.86 DE 3629159**
24.10.86 DE 3636183

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.03.88 Patentblatt 88/11

⑰ Benannte Vertragsstaaten:
ES

⑲ Anmelder: **BASF Lacke + Farben**
Aktiengesellschaft
Max-Winkelmann-Strasse 80
D-4400 Münster(DE)

⑳ Erfinder: **Treutlein, Roland**
Kaltenhäuser Weg 16
D-8722 Bergheimfeld(DE)
Erfinder: **Müller, Bodo, Dr.**
Mergenthaler Strasse 8
D-8700 Würzburg(DE)
Erfinder: **Mayenfels, Peter, Dr.**
Derkskamp 2
D-4400 Münster(DE)

④ Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen.

⑤ Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wäßriges Verdünnungsmittel enthalten. Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie als Aluminiumpigment ein Pigment enthalten, das erhalten worden ist, indem ein -schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel $R^1 - (-O-CHR^2-CH_2-)_n-OH$ (R^1 steht für einen niederen Alkylrest, R^2 steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $HO-(CHR^3-CH_2-O)_nH$ (R^3 steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens $50^{\circ}C$, vorzugsweise 60 bis $90^{\circ}C$, besonders bevorzugt etwa $80^{\circ}C$ passiviert worden ist.

EP 0 259 592 A1

Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wäßriges Verdünnungsmittel enthalten.

Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wäßriges Verdünnungsmittel enthalten, sind bekannt und sollen insbesondere in der Automobilackierung zur Herstellung von Metalleffektlackierungen eingesetzt werden.

Metalleffektlackierungen werden heute bevorzugt nach dem sogenannten "Basecoat-Clearcoat"-Verfahren aufgebracht, bei dem ein mit Aluminiumpigmenten pigmentierter Basislack vorlackiert und anschließend mit einem Klarlack überzogen wird.

Ein besonderes Problem wäßriger Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von Metalleffektlackierungen liegt darin, daß sie oft einen pH-Wert aufweisen, der so hoch ist, daß die verwendeten Aluminiumpigmente unter Wasserstoffbildung mit Wasser reagieren. Dieses Phänomen zieht eine Reihe von Problemen nach sich, insbesondere bei Lagerung der Lackmaterialien in geschlossenen Behältern.

Es sind eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, mit deren Hilfe Aluminiumpigmente so passiviert werden sollen, daß gar keine bzw. nur noch eine sehr geringfügige Wasserstoffentwicklung auftritt. Alle diese Verfahren weisen jedoch zum Teil erhebliche Nachteile auf. So führt z.B. die Verwendung von organischen Stabilisierungsmitteln aufgrund von Netzmitteleigenschaften zu Störungen im Lack-film (Feuchtigkeitsempfindlichkeit, Haftungsstörungen ...), und beim Einsatz von bekannten, durch Chromatierung passivierten Aluminiumpigmenten müssen Beeinträchtigungen im Farbton und Metalleffekt (Flop) der Metalleffektlackierungen in Kauf genommen werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen der eingangs genannten Art bereitzustellen, die die oben dargestellten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen der eingangs genannten Art gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Aluminiumpigment ein Pigment enthalten, das erhalten worden ist, indem ein schmiermittelbeliebiges Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel $R^1(-O-CHR^2-CH_2)_nOH$ (R^1 steht für einen niederen Alkylrest, R^2 steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $HO-(CHR^3-CH_2-O)_nH$ (R^3 steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens $50^\circ C$, vorzugsweise 60 bis $90^\circ C$, besonders bevorzugt etwa $80^\circ C$, passiviert worden ist.

meinen Formel $R^1(-O-CHR^2-CH_2)_nOH$ (R^1 steht für einen niederen Alkylrest, R^2 steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $HO-(CHR^3-CH_2-O)_nH$ (R^3 steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens $50^\circ C$, vorzugsweise 60 bis $90^\circ C$, besonders bevorzugt etwa $80^\circ C$, passiviert worden ist.

Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen können im Prinzip alle für wasserverdünbar Beschichtungszusammensetzungen geeigneten Bindemittel enthalten. Als Beispiele seien wasserverdünnbare Polyester-, Polyacrylat-, Polyurethan- oder Aminoplastharze genannt. Bevorzugt sind wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, deren Bindemittel zumindest zum Teil aus einem wasserlöslichen Polyurethanharz bestehen.

Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen enthalten Aluminiumpigmente, die erhalten worden sind, indem ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel $R^1(-O-CHR^2-CH_2)_nOH$ (R^1 steht für einen niederen Alkylrest, R^2 steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $HO-(CHR^3-CH_2-O)_nH$ (R^3 steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens $50^\circ C$, vorzugsweise 60 bis $90^\circ C$, besonders bevorzugt etwa $80^\circ C$, passiviert worden ist.

Überraschenderweise werden nur dann brauchbare Pigmente erhalten, wenn das zu passivierende Aluminiumpigment noch mit dem zur Herstellung des Pigments notwendigen Schmiermittelbelegt ist. Um Pigmente mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten, müssen Pigmente eingesetzt werden, die einen bestimmten Mindestgehalt an Schmiermittel aufweisen. Der Schmiermittelgehalt wird vorzugsweise im Laufe des Herstellungsprozesses der Aluminiumpigmente eingestellt. Der erforderliche Mindestgehalt ist sowohl von der Natur des Sch-

miermittels als auch von der Art der eingesetzten Aluminiumpigmente abhängig und kann vom Durchschnittsfachmann mit Hilfe weniger orientierender Versuche schnell ermittelt werden.

Mit Fettaminen als Schmiermittel belegte Aluminiumpigmente führen zu passivierten Pigmenten, die ganz besonders vorteilhafte Eigenschaften haben. Unter Fettaminen werden Gemische langkettiger, vorwiegend primärer Alkylamine, die z.B. aus Fettsäuren über die zugehörigen Nitrile durch Reduktion gewonnen worden sind, verstanden.

Als schmiermittelbelegte Aluminiumpigmente können allgemein bekannte und gebräuchliche Aluminiumpigmente, die aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, vorzugsweise aus reinem Aluminium bestehen, eingesetzt werden. Es werden vorzugsweise blättchenförmige Aluminiumpigmente verwendet. Die Aluminiumpigmente können in Form der kommerziell erhältlichen Pasten ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden.

Die Passivierung der schmiermittelbelegten Aluminiumpigmente wird bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C, in einer wäßrigen Lösung durchgeführt, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel $R_1^1(-O-CHR^2-CH_2)_n-OH$ (R^1 steht für einen niederen Alkylrest, R^2 steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $HO-(O-CHR^3-CH_2-O)_n-H$ (R^3 steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält.

Die wäßrige Lösung kann außerdem noch weitere, den Chromatierungsprozeß positiv beeinflussende Zusätze, wie z.B. Fluoride oder Phosphate, enthalten.

Besonders gute Resultate werden erhalten, wenn die Passivierungslösung Chromsäure und n-Butylglykol ($CH_3-(CH_2)_3-O-CH_2-CH_2-OH$) enthält.

Sowohl die Chromsäure-als auch die Glykolether-bzw. Glykolkonzentration kann in weiten Grenzen variiert werden. Die erfindungsgemäße Passivierungslösung enthält in der Regel mindestens 1,5, vorzugsweise 1,5 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.% Chromsäure und 3 bis 30, vorzugsweise 7 bis 15, besonders bevorzugt 10 Gew.% wasserlöslichen Glykolether und/oder wasserlösliches Glykol.

Die Passivierung wird vorzugsweise in der frisch angesetzten Passivierungslösung durchgeführt und ist in der Regel nach 10 bis 30 Minuten abgeschlossen.

Nach Beendigung der Passivierung wird das erhaltene passivierte Pigment von der Passivierungslösung abgetrennt und gründlich mit Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene passivierte Aluminiumpigment kann dann nach allgemein bekannten Methoden in wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen inkorporiert werden.

Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Überzugszusammensetzungen enthalten ein wäßriges Verdünnungsmittel, worunter Wasser, das ggf. auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann, zu verstehen ist.

Neben Bindemittel, Aluminiumpigment und wäßrigem Verdünnungsmittel können die erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen noch weitere allgemein bekannte Zusätze, wie z.B. nichtmetallische Pigmente, Rheologiehilfsmittel und Verlaufshilfsmittel, enthalten.

Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen werden vorzugsweise als Basisbeschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von "Basecoat/Clearcoat"-Metalleffektlackierungen verwendet. Sie zeigen eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber Wasserstoffentwicklung und liefern Metalleffektlackierungen, die in ihren optischen (Flop, Farbton usw.) und technologischen (Feuchtigkeitsunempfindlichkeit, Schwitzwasserresistenz, Zwischenhaftung ...) Eigenschaften mit Lackierungen vergleichbar sind, die unter Verwendung konventioneller (d.h. ausschließlich organische Lösungsmittel als Verdünnungsmittel enthaltenden) Basisbeschichtungszusammensetzungen hergestellt worden sind.

Die Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen ist nicht auf die Automobillackierung beschränkt. Es können auch andere Substrate, die aus ggf. vorbehandeltem Metall, Holz, Kunststoff oder dergleichen bestehen, im Einschicht-oder Mehrschichtverfahren beschichtet werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpigmenten, die in wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden können, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel $R_1^1(-O-CHR^2-CH_2)_n-OH$ (R^1 steht für einen niederen Alkylrest, R^2 steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $HO-(CHR^3-CH_2-O)_n-H$ (R^3 steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen

niederen Alkylrest vorzugsweise für eine $-\text{CH}_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C passiviert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird ausgeführt, indem das zu passivierende Aluminiumpigment ohne weitere Vorbehandlung, d.h. insbesondere ohne Entfernung des im Pigmentherstellungsprozeß notwendigen Schmiermittels, in der Passivierungslösung bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C passiviert wird.

Die Anwesenheit des Schmiermittels ist für eine erfolgreiche Durchführung des Verfahrens unentbehrlich.

Pigmente mit ganz besonders guten Eigenschaften werden erhalten, wenn Aluminiumpigmente eingesetzt werden, die unter Verwendung von Fettaminen als Schmiermittel hergestellt worden sind.

Weitere Details zu den Verfahrensbedingungen können obigem Text entnommen werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aluminiumpigmente sind für einen Einsatz in wasserlöslichen Beschichtungszusammensetzungen hervorragend geeignet (vgl. obige Ausführungen).

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Herstellung einer Passivierungslösung

2 Gewichtsteile CrO_3 werden in einem Edelstahl oder Kunststoffbehältnis vorgelegt und in 90 Gew.-Teilen heißem destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser heißen Chromsäurelösung werden 10 Gew.-Teile n-Butylglykol zugegeben und kurze Zeit gerührt (pH der Passivierungslösung ca. 0).

Passivierung des Aluminiumpigments

Das zu passivierende, blättchenförmige, unter Verwendung von Fettaminen als Schmiermittel hergestellte Aluminiumpigment wird in Pastenform (Feststoffgehalt etwa 65 Gew.-%, Anteil an aliphatischen bzw. aromatischen Lösungsmitteln etwa 35 Gew.-%) in einem Edelstahl- oder Kunststoffbehältnis vorgelegt und mit der 2 bis 2,5fachen Menge der oben beschriebenen Passivierungslösung versetzt. Der Ansatz wird bei 80°C gehalten und für etwa 15 bis 25 Minuten stark gerührt.

Dann läßt man das passivierte Aluminiumpigment absitzen, dekantiert die überstehende Lösung und spült das passivierte Pigment so oft mit Brauchwasser bis die überstehende Lösung keinen Gelbstich mehr aufweist.

Schließlich wird mit destilliertem Wasser so oft gespült bis der Elektrolytgehalt des Aluminiumpigments für den Einsatz in einer wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzung niedrig genug ist.

Das so passivierte Aluminiumpigment wird in die in den Ausführungsbeispielen der europäischen Patentanmeldung EP 89 497 beschriebenen wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen inkorporiert. Es wurden lagerstabile Beschichtungszusammensetzungen erhalten, die wie im experimentellen Teil der europäischen Patentanmeldung EP 89 497 beschrieben zu Zweischicht-Metalleffektlackierungen verarbeitet wurden. Die erhaltenen Zweischicht-Metalleffektlackierungen zeigten ausgezeichnete optische und technologische Eigenschaften.

Ansprüche

1. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen, die Bindemittel, Aluminiumpigment und ein wäßriges Verdünnungsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Aluminiumpigment ein Pigment enthalten, das erhalten worden ist, indem ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel $R^1(-\text{O}-\text{CHR}^2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (R^1 steht für einen niederen Alkylrest, R^2 steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-\text{CH}_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CHR}^3-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ (R^3 steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-\text{CH}_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C passiviert worden ist.

2. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment ein mit Fettaminen belegtes Aluminiumpigment eingesetzt worden ist.

3. Wasserverdünnbare Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Passivierungslösung mindestens 1,5, vorzugsweise 1,5 bis 4,0, besonders bevorzugt 2,0 Gew.% Chromsäure und 3 bis 30, vorzugsweise 7 bis 15,

besonders bevorzugt 10 Gew.% wasserlöslichen Glykolether und/oder wasserlösliches Glykol enthalten hat.

4. Wasserverdünnbare Be-
schichtungszusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlöslicher Glykolether n-Butylglykol eingesetzt worden ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpigmenten, die in wasserlöslichen Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß ein schmiermittelbelegtes Aluminiumpigment in einer wäßrigen Passivierungslösung, die Chromsäure und einen wasserlöslichen Glykolether der allgemeinen Formel $R^1(-O-CHR^2-CH_2)_nOH$ (R^1 steht für einen niederen Alkylrest, R^2 steht entweder für ein H-Atom oder einen niederen Alkylrest vorzugsweise für eine $-CH_2$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) und/oder ein wasserlösliches Glykol der allgemeinen Formel $HO-(CHR^3-CH_2-O)_nH$ (R^3 steht entweder für ein H-Atom oder für einen niederen Alkylrest, vorzugsweise für eine $-CH_3$ -Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 5) enthält, bei mindestens 50°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, besonders bevorzugt etwa 80°C passiviert wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 0957

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)						
A	GB-A-1 140 052 (FOSECO INTERN.) * Ansprüche; Seite 1, Zeilen 22-26 *	1,5	C 09 C 1/64 C 09 D 5/38 C 09 D 5/02						
A	WO-A-8 202 393 (DU PONT)								
A	DE-B-1 220 953 (ALUMINUM CO. OF AMERICA) * Ansprüche *	1,2							
A	US-A-2 522 538 (FRANCIS B. RETHWISCH) * Ansprüche *	1,2							
A	FR-A-2 447 393 (TOYO ALUMINUM) * Ansprüche 1,4,5,7-9; Seite 4, Zeilen 1-15 *	1,5							
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)									
C 09 C C 09 D									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>20-11-1987</td> <td>GIRARD Y.A.</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	20-11-1987	GIRARD Y.A.
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	20-11-1987	GIRARD Y.A.							